

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen mit verbesserter Langzeitstabilität

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polyurethane, insbesondere Polyurethanschaumstoffe mit verbesserter Langzeitstabilität, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Ferner betrifft die Erfindung
10 die Verwendung von Inhibitoren, die in Wachs eingekapselt sind, zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffen.

Unter Inhibitoren werden in dieser Anmeldung Verbindungen ver-
15 standen, die einer Rückspaltung der gebildeten Polyurethane entgegenwirken sollen und die verhindern sollen, dass aromatische Amine, die sich bei einer solchen Rückspaltung bilden können, aus dem Schaum migrieren.

20 Polyurethan-Schaumstoffe sind seit langem bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Isocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen.

25 Wie auch andere Kunststoffe sind Polyurethane Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führen. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in den Polymerketten
30 führen. Bei Polyurethanen hat speziell die Einwirkung von Feuchtigkeit, insbesondere in Verbindung mit erhöhter Temperatur, eine hydrolytische Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.

35 Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern führt auch zur Bildung von Aminen, insbesondere aromatischen Aminen, wie Toluyldiamin (TDA) und Diphenylmethandiamin (MDA), und aliphatischen Aminen, wie Hexamethyldiamin (HDA) und Isophoron-
40 diamin (IPDI):

Ein wesentlicher Parameter, der die Bildung von Aminen beeinflusst, ist die Art und Menge der für die Urethanreaktion eingesetzten Katalysatoren. Es konnte nachgewiesen werden, dass
45 diese Katalysatoren auch in erheblichem Maße die hydrolytische Rückspaltung der Urethanbindung katalysieren. Weiterhin wurde gefunden, dass es auch Einfluss auf die hydrolytische Rückspaltung

hat, ob die zur Urethanbildung verwendeten Katalysatoren aus dem Polyurethan migrieren können oder im System verbleiben. Um die Emission der Polyurethane zu verringern, werden in jüngerer Zeit bevorzugt einbaubare Katalysatoren verwendet. Dies hat
5 jedoch einen negativen Einfluss auf die Hydrolyse- und Alterungsbeständigkeit der Polyurethane.

Es ist bekannt, die Hydrolyse- und Alterungsbeständigkeit der Polyurethane durch Zusatz von Inhibitoren oder Co-Reaktions-
10 partner für die Abbauprodukte zu verbessern. Als Inhibitoren oder Co-Reaktionspartner können gemäß WO 00/66643 α, β -ungesättigte Verbindungen, Carbonsäuren, Carbonsäurederivate, Ketone oder Aldehyde verwendet werden.

15 Gemäß DE-A-199 28 687 können Lactone. Lactame und/oder cyclische Ester, gemäß DE-A-199 28 688 cyclische Sulfonsäureester und/oder Sulfone, gemäß DE-A-199 28 675 Salze von Metallen der I., II. und/oder VIII Nebengruppe und gemäß DE-A-199 28 689 organische cyclische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 200 bis
20 3000 g/mol als Inhibitoren eingesetzt werden.

Die genannten Verbindungen bewirken in den Polyurethanen sowohl eine Blockierung der aminischen Urethanisierungskatalysatoren als auch eine Komplexierung von Aminen, die bei der hydrolytischen
25 Spaltung der Urethanbindungen gebildet wurden.

Die Inhibitoren werden zumeist der Polyolkomponente oder der Isocyanatkomponente vor der Umsetzung in reiner Form zugegeben. Nachteilig ist hierbei, dass sie bereits vor oder während der
30 Herstellung der Polyurethane mit den Aminkatalysatoren oder den als Kettenverlängerer eingesetzten Aminen reagieren. Das kann zu Störungen im Netzwerkaufbau der Polyurethane und/oder zu einer Verlangsamung der Reaktion führen. Dies führt zu längeren Entformzeiten der Produkte und damit zu einem Effizienzverlust.

35 Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, Polyurethane mit hoher Hydrolysebeständigkeit bereitzustellen, bei denen die Inhibitoren erst nach der Herstellung der Polyurethane ihre Wirksamkeit entfalten.

40 Die Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden, indem die Inhibitoren in inerte Verbindungen eingelagert werden.

3

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen mit verbesserter Langzeitstabilität durch Umsetzung von

5 a) Polyisocyanaten mit

b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart Inhibitoren,

10 dadurch gekennzeichnet, dass die Inhibitoren in einer unter den Bedingungen der Polyurethanherstellung inerten Substanz, insbesondere Wachs, eingelagert sind.

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach diesem Verfahren
15 hergestellten Polyurethane, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffe.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Inhibitoren für Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, dass sie in einer unter den
20 Bedingungen der Polyurethanherstellung inerten Substanz, insbesondere Wachs, eingelagert sind.

Unter Wachs werden im Rahmen dieser Erfindung Verbindungen verstanden, deren Schmelzpunkt im allgemeinen zwischen 20 und
25 150°C, bevorzugt zwischen 30 und 130°C und besonders bevorzugt zwischen 40 und 120°C liegt. Ferner sind die Wachse der vorliegenden Erfindung im festen Zustand im allgemeinen knetbar oder fest bis brüchig hart, aber nicht glasartig. Im allgemeinen sind die Wachse der vorliegenden Erfindung schon wenig oberhalb des
30 Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und bevorzugt nicht fadenziehend.

Der Schmelzpunkt der Wachse sollte vorzugsweise so gewählt werden, dass sie während der Polyurethan-Reaktion schmelzen.
35 Insbesondere sollte der Schmelzpunkt so liegen, dass die Wachse erst gegen Ende der Reaktion schmelzen, da ansonsten eine Reaktion der Inhibitoren mit den übrigen Reaktionskomponenten nicht völlig ausgeschlossen werden kann.

40 Der Begriff Wachse umfasst natürliche Wachse, chemisch modifizierte Wachse und synthetische Wachse. Natürliche Wachse umfassen pflanzliche Wachse wie beispielsweise Montanwachs, tierische Wachse wie beispielsweise Bienenwachs, Mineralwachse und petrochemische Wachse wie beispielsweise Petrolatum,
45 Paraffinwachs und Mikrowachs. Chemisch modifizierte Wachse umfassen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse. Synthetische Wachse umfassen unter anderem Alkanwachse, wie

- beispielsweise Wachsalkohole, insbesondere höhermolekulare wasserunlösliche Fettalkohole mit bevorzugt mehr als 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Lignocerylalkohol, Cerylalkohol, Myricylalkohol, Melissylalkohol und Polyalkylenoxide wie beispielsweise Polyethylenoxid, Poly-THF, Polyvinyletherwachse, Polyolefinwachse und oxidierte Polyolefinwachse. Ferner umfasst der Begriff Wachse höhermolekulare Fettsäuren, bevorzugt mit mindestens 9 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Behensäure, Tetracosansäure und Cerotinsäure, die gegebenenfalls mit
- 10 Alkoholen verestert werden können und hochmolekulare Polyester mit einem Molekulargewicht von > 1000 g/mol, bevorzugt > 1500 g/mol, die durch Umsetzung von Di- oder Polycarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Di- oder Polyalkoholen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen erhältlich sind, wobei die
- 15 entsprechenden Säuren bzw. Alkohole aliphatische und/oder aromatische Struktureinheiten enthalten können. Ebenfalls können Gemische der vorstehend genannten Wachse eingesetzt werden.
- 20 Bei den Wachsen handelt es sich im allgemeinen um polymere Substanzen. Die polaren Gruppen können am Ende und/oder innerhalb des Polymers vorliegen. Beispiele für polare Gruppen sind Säure-, Amin-, Imin-, Amid-, Ether-, Ester-, Acetat-, Keto-, Aldehyd- oder Alkoholgruppe.
- 25 Die in der vorliegenden Erfindung eingesetzten Wachse weisen eine Schmelzwärme von 50 bis 250 Joule/Gramm, bevorzugt von 100 bis 200 Joule/Gramm, insbesondere von 120 bis 190 Joule/Gramm auf. Die Schmelzwärmen werden gemäß ISO 11357-3 nach der DSC-Methode
- 30 (Differential-Scanning-Caloremetrie) gemessen.
- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist, dass die verwendeten Wachse vorzugsweise zusätzlich eine oder mehrere polare Gruppen enthalten, damit die Verträglichkeit zwischen
- 35 Wachs Inhibitor erhöht wird. Polare Gruppen sind Gruppen, die im Vergleich zu einer reinen Kohlenwasserstoffgruppe eine unterschiedliche Elektronegativität gegenüber dieser aufweisen. Im allgemeinen können Sauerstoffatome, Stickstoffatome, Schwefelatome und gegebenenfalls Halogenatome als Grundlage für polare
- 40 Gruppen dienen. Reine Alkan- oder Paraffinwachse sind für das erfindungsgemäße Verfahren nicht bevorzugt, da sie keine polaren Gruppen im Sinne der vorliegenden Erfindung aufweisen.
- In einer bevorzugten Ausführungsform werden polare Polyolefin-
- 45 wachse verwendet. Als Polyolefine werden verwendet: Polyethylen, Polypropylen, Polybut-1-en sowie Copolymere von Ethylen mit 0 bis 20 mol-% Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen

oder 1-Undecen. Bevorzugt ist Polyethylenwachs mit 0 bis 10 mol-% Propen, 1-Buten, 1-Penten oder 1-Hexen. Die mittleren Molekulargewicht M_w dieser Polyolefinwachse betragen von 500 bis 20000 g/mol, bevorzugt von 2000 bis 15000 g/mol und besonders 5 bevorzugt 3000 bis 10000 g/mol.

Polare Gruppen können im allgemeinen durch unterschiedliche Verfahrensschritte in ein Wachs eingeführt werden. Eine bevorzugte Methode ist, das Wachs beispielsweise durch Luftsaure-
10 stoff oder Peroxidverbindungen teilweise abzubauen, wodurch man sogenannte oxidierte Polyolefinwachse erhält. Als Peroxidverbindungen können beispielsweise Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder Dialkylperoxide verwendet werden. Durch partielle Abbaumethoden werden Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen als polare Gruppen in
15 die Makromoleküle eingeführt.

Bevorzugt werden oxidierte Polyolefinwachse verwendet, die eine Säurezahl von maximal 50, bevorzugt von 10 bis weniger als 50, aufweisen.

20

Eine weitere bevorzugte Methode besteht darin, polare Comonomere wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Vinylacetat, die optional verseift werden können, zu verwenden, hierdurch erhält man sogenannte Copolymer-Polyolefin-
25 wachse.

Bevorzugt verwendet werden Ethylen-Vinylacetat-Wachse mit einem M_w von 2000 bis 15000 g/mol, insbesondere von 3000 bis 10000 g/mol, und einem Gehalt von 0,1 bis 25 Gew.-% Vinylacetat, besonders
30 bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% Vinylacetat, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

Weiterhin werden bevorzugt verwendet werden Ethylen-Acrylsäure-Wachse mit einem M_w von 2000 bis 15000 g/mol, insbesondere von
35 3000 bis 10000 g/mol, und einem Gehalt von 0,1 bis 20 Gew.-% Vinylacetat, besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% Acrylsäure, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Ethylen-
40 Acrylsäure-Acrylat-Terpolymerwachse verwendet. Diese weisen einen Acrylsäuregehalt von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-% und einen Gehalt an Acrylat von 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, mit der Maßgabe, dass der Gesamtgehalt von Acrylat und Acrylsäure unter 50 Gew.-%, bevorzugt
45 unter 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren, liegt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Polyetherwachse verwendet. Diese weisen im allgemeinen ein Molekulargewicht M_w von 10000 bis 50000 g/mol, bevorzugt von 15000 bis 35000 g/mol auf. Besonders geeignet sind Polyvinyletherwachse, 5 beispielsweise Poly-octadecylvinylether oder entsprechende Polyether, die statt einem Octadecylrest einen 16-, C17-, C19-, C20-, C21- oder C22- Rest aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Monanwachse 10 und Montanesterwachse verwendet. Diese basieren auf langkettigen Fettsäuren, im allgemeinen aufgebaut aus Kohlenwasserstoffketten mit 20 bis 40 C-Atomen, bevorzugt mit 30 bis 36 C-Atomen.

Der Begriff Polyurethane umfasst Additionsprodukte, die im 15 allgemeinen Urethan- Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretidion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid- und/oder Uretonimierungsgruppen enthalten. Bevorzugt sind Urethan- und Harnstoffgruppen.

Als Inhibitoren können die bekannten und für diesen Zweck 20 üblichen Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind α, β -ungesättigte Verbindungen, Carbonsäuren, Carbonsäurederivate, Ketone oder Aldehyde, Lactone, Lactame und/oder cyclische Ester, Ester, Sulfonsäureester, cyclische Sulfonsäureester und/oder Sulfone, Salze von Metallen der I., II. und/oder VIII Nebengruppe 25 und organische cyclische Verbindungen, wie sie oben genannt sind, weiterhin organische und anorganische Säuren, sowie Ihre Derivate, soweit diese in der Lage sind während des Hydrolyseprozesses in eine Säure überführt zu werden.

30 Die erfindungsgemäßen Polyurethane können kompakt oder zellförmig sein. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Polyurethanen um Weich-, Hart-, Halbhart- oder Integralschäume aus Polyurethanbasis, insbesondere Polyurethan-Weichschäumstoffe für die Anwendung in Möbeln, Teppichhinter- 35 schäumungen und Matratzen sowie Automobilsitzen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten in Wachs eingekapselten Inhibitoren werden im allgemeinen die Inhibitoren in erwärmten, flüssigem Wachs gelöst oder suspendiert. Gegebenen- 40 falls kann ein Lösungsvermittler zugesetzt werden, der eine bessere Lösung der Inhibitoren in dem Wachs ergibt. Das Gemisch aus flüssigem Wachs und Inhibitoren wird nun bevorzugt in einer polaren Flüssigkeit abgekühlt und dispergiert. Gegebenenfalls kann vor diesem Schritt der Schmelze ein Dispergiermittel 45 zugegeben werden, das zu einer vorteilhaften Dispergierung führt. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Dispergierung derart, dass das erfindungsgemäß verwendete eingekapselte

Inhibitoren teilchenförmig vorliegt, umfassend Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 800 μm , bevorzugt mehr als 100 μm bis weniger als 600 μm , mehr bevorzugt von 110 bis 500 μm , besonders bevorzugt von 120 bis 300 μm .

5

Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, wird im Rahmen dieser Erfindung als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben
10 als der Durchmesser, der dem d_{50} -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert. Die Bestimmung des Teilchendurchmesser erfolgte durch lichtmikroskopische Messung, wobei kugelähnliche Teilchen auf den äquivalenten Kugeldurchmesser abgeschätzt werden.

15

Als polare Flüssigkeit ist im allgemeinen jede Flüssigkeit geeignet, in der das Wachs unlöslich ist. Bevorzugt verwendet wird Wasser oder eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen. Bevorzugt wird
20 dabei als Komponente ein Polyol, insbesondere ein Polyetherol, verwendet, besonders bevorzugt wird das Polyol verwendet, das bei einer Herstellung von Polyurethanen eingesetzt wird. Die Verwendung dieses Polyols ist vorteilhaft, da dadurch kein Fremdstoff in das System eingebracht wird und bei zelligen Produkten
25 eine mögliche Destabilisierung des Schaums durch Fremdstoffe vermieden werden kann.

Als Lösungsvermittler können im allgemeinen Verbindungen eingesetzt werden, die z.B. Wasserstoffbrückenbindungen zu den
30 Inhibitoren aufbauen und dadurch die Löslichkeit verbessern können. In Betracht kommen beispielsweise polare Polymere, wie z.B. Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid oder Mischpolyether aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Der Lösungsvermittler wird üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt
35 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von Wachs und Inhibitor, eingesetzt.

Als Dispergiermittel sind im allgemeinen amphiphile Moleküle geeignet, die einen hydrophoben, mit dem Wachs verträglichen Teil
40 haben, und einen hydrophilen, mit der polaren Flüssigkeit verträglichen Teil haben. Beispielsweise kann Stearinsäure dazu verwendet werden. Das Dispergiermittel wird üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von Wachs und Inhibitor, eingesetzt.

45

In einer weiteren Ausführungsform zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Inhibitoren kann das flüssige Gemisch aus Inhibitoren und erwärmtem Wachs direkt durch Versprühen in einem Luftstrom, bevorzugt einem kalten Luftstrom, in eine
5 geeignete, partikuläre Form gebracht werden, so dass ein, bevorzugt körniges, Pulver erhalten wird. Verfahrenstechnisch ist ein Apparat ähnlich einem Sprühtrockner geeignet, der jedoch mit einem kalten Luftstrom betrieben wird. Weiterhin kann der in der polaren Flüssigkeit dispergierte Inhibitor auch gefrier-
10 getrocknet werden. Dabei wird die Dispersion des Inhibitors zunächst eingefroren und im Vakuum das Dispergiermittel entfernt.

Man erhält ein trockenes Pulver. Beide Verfahren führen bevorzugt zu Pulvern, mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 800 μm ,
15 bevorzugt mehr als 100 μm bis weniger als 600 μm , mehr bevorzugt von 110 bis 500 μm , besonders bevorzugt von 120 bis 300 μm .

Die erfindungsgemäß verwendeten Inhibitoren können vorteilhaft in Polyurethanen, insbesondere von Polyurethan-Weichschaumstoffen,
20 verwendet werden.

Die im Wachs eingebetteten Inhibitoren beeinflussen die Startzeiten und das Reaktionsverhalten des Polyurethan-Systems nicht. Im Laufe der Reaktion wird jedoch Wärme frei, das Wachs schmilzt
25 ab einer definierten Temperatur und setzt den Inhibitor frei. Je nach Schmelzpunkt des eingesetzten Wachses kann die Freisetzung des Inhibitors zu einem unterschiedlichen Zeitpunkt auf der Reaktionskoordinate erreicht werden. Die Inhibitoren werden bevorzugt erst gegen Ende der Umsetzung freigesetzt, so dass
30 ein negativer Einfluss auf die Katalyse der Polyurethanbildung ausgeschlossen werden kann. Nach dem Aufschmelzen des Wachses entfalten die Inhibitoren sofort ihre volle Wirksamkeit.

Es ist auch möglich, nur einen Teil des Inhibitors in Wachs
35 einzukapseln und einen anderen Teil in unverkapselter Form einzusetzen. Diese Verfahrensvariante wird vorzugsweise angewandt, wenn eine Kombination aus mehreren Inhibitoren eingesetzt wird. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, nur die Inhibitoren einzukapseln, die besonders stark in die Katalyse der Poly-
40 urethanreaktion eingreifen.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass auch Inhibitoren, die mit den Bestandteilen der sogenannten Polyolkomponente reagieren und somit den Netzaufbau
45 der Polyurethane besonders stark stören können, der Polyolkomponente zugesetzt werden können.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Inhibitoren in unter den Bedingungen der Polyurethanherstellung inerte Substanzen eingebettet, die erst unter Hydrolysebedingungen das Inhibitoren freisetzen. Diese

- 5 Ausführungsform hat den Vorteil, dass die Inhibitoren erst dann freigesetzt werden, wenn sie ihre Wirksamkeit im Polyurethan entfalten sollen. Damit wird vermieden, dass ein Teil der eingesetzten Inhibitoren bereits vor dem Einsetzen der Hydrolyse aus dem Polyurethan migriert und somit als Inhibitoren verlorengeht.

10

Die Inhibitoren werden zumeist in den üblichen Mengen eingesetzt. Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyurethans, eingesetzt.

15

Zu den übrigen für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren Ausgangsstoffen ist im einzelnen folgendes zu sagen:

- Die verwendeten Polyisocyanate a) umfassen die aus dem Stand
20 der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Isocyanate. Beispiele sind Diphenylmethandiisocyanat, insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und höherkernigen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (Polymer-MDI),
25 Tetramethylenendiisocyanat, Tetramethylenendiisocyanat-Trimere, Hexamethylenendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat-Trimere, Isophorondiisocyanat-Trimer, 4,4'-Methylenbis-(cyclohexyl)-diisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat Dodecyldiisocyanat, Lysinalkylester-diisocyanat, wobei Alkyl für C₁ bis C₁₀
30 steht, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)-cyclohexan oder 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylenendiisocyanat, Toluylendiisocyanat (TDI),
wie Mischungen aus 2,6- und 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatotoluol, Iso-
35 phorondiisocyanat (IPDI), 2-Butyl-2-ethylpentamethylenendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexyl-isocyanat, 1,4-Diisocyanato-4-methylpentan, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methyl-cy-
40 clohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI) verwendet werden.

- Als Polyisocyanate werden bevorzugt verwendet bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen Diphenylmethandiisocyanat, insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, und Toluylendiisocyanat. Als Polyisocyanate können auch Mischungen der vorstehend
45 genannten Isocyanate verwendet werden.

Als Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) kommen Verbindungen in Frage, die zwei oder mehr reaktive Gruppen, ausgewählt aus OH-Gruppen, SH-Gruppen, NH-Gruppen, NH₂-Gruppen und CH-aciden Gruppen, wie 5 z.B. β -Diketo-Gruppen, im Molekül tragen.

Zweckmäßigerweise werden solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 400 bis 4000 verwendet.

- 10 Bewährt haben sich z.B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole, ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-polyole, Polyester-polyole, Polythioether-polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei 15 der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole und/oder Polyether-polyole. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 10 bis 1000 und vorzugsweise 20 bis 300.
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform sind Verbindungen b) mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven H-Atomen Polyetherpolyole. Sie werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens 25 eines Startermoleküls, das 2 bis 3 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2 bzw. 2,3-Butylenoxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 30 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, wobei das Ethylenoxid in Mengen von 10 bis 50 % als Ethylenoxid-Endblock eingesetzt wird (EO-cap), so dass die entstehenden Polyole zu 35 über 70 % primäre OH-Endgruppen aufweisen.

Als Startermolekül kommen Wasser oder 2- und 3-wertige Alkohole in Betracht, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Glycerin, Tri- 40 methylolpropan usw. Die Polyetherpolyole, vorzugsweise Polyoxypropylen-polyoxyethylen-polyole, besitzen eine Funktionalität von 2 bis 3 und Molekulargewichte von 1000 bis 8000, vorzugsweise 2000 bis 7000.

- 45 Als Polyetherole eignen sich ferner polymermodifizierte Polyetherpolyole, vorzugsweise Pfropfpolyetherpolyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ

Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, hergestellt werden.

Weiterhin geeignet sind Polyesterpolyole. Diese können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z.B. Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet werden Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure und aromatische Di-Säuren. Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Diöle sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan, ferner auch Dialkohole, die aromatische oder aliphatische Ringsysteme enthalten, wie z.B. 1,4-Bisdihydroxymethylbenzol oder 1,4-Bisdihydroxyethylbenzol. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol. Eingesetzt werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycapronsäure. Ebenfalls können Mischsysteme, die sowohl Polyesterole als auch Polyetherole enthalten, verwendet werden.

Zu den Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) gehören auch die sogenannten Kettenverlängerungsmittel und Vernetzer. Diese umfassen niedermolekulare, mehrwertige Alkohole, vorzugsweise Diöle und/oder Triöle, mit Molekulargewichten kleiner als 400 Da, bevorzugt von 60 bis 300 Da, besonders bevorzugt von 60 bis 200 Da. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diöle, wie z.B. Alkandiole mit 2 bis 14, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder Dialkylenglykole mit 4 bis 8, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, *o*-, *m*-, *p*-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Pentandiol-1,5 und Pentandiol-1,3 bzw. Mischungen

unterschiedlicher Diole und als mehrwertige Alkohole beispielsweise Triole, wie z.B. 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxycyclohexan, Trimethylolethan, Glycerin und Trimethylolpropan. Bevorzugt verwendet werden Diole und deren Mischungen.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt zumeist in Anwesenheit von Katalysatoren. In Betracht kommen beispielsweise organische Amine allein oder als Mischungen, enthaltend mindestens zwei Amine. Des weiteren können als Katalysatoren auch übliche organische Metall-
10 verbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, Zinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinn-diacetat, Dibutylzinnäilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Ferner können auch Kaliumsalze von Carbonsäuren,
15 wie beispielsweise Kaliumacetat, und Metallkatalysatoren, umfassend Wismut-, Eisen- oder Zirkonverbindungen, wie z.B. Eisenacetylacetonat, verwendet werden.

Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische
20 Amine in den Mischungen in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin.

Weiterhin können als Katalysator auch Gemische verwendet werden, die sowohl Katalysatoren auf Aminbasis als auch Katalysatoren auf
25 Basis von organischen Metallverbindungen enthalten.

Im allgemeinen verwendet man 0,01 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-% Katalysator bezogen auf das Gewicht der Komponenten a) und b).

30

Für die Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen ist der Einsatz von Treibmitteln notwendig. Als Treibmittel findet vorzugsweise Wasser Verwendung. Da die Komponenten b) und aufgrund der Herstellung und/oder chemischen Zusammensetzung Wasser aufweisen
35 kann, bedarf es in manchen Fällen keiner separaten Wasserzugabe zu der Komponente b) oder der Reaktionsmischung. Sofern der Polyurethan-Formulierung zur Erzielung des gewünschten Raumgewichts zusätzlich Wasser zugesetzt werden muss, wird dieses üblicherweise in Mengen von 0,05 bis 4,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis
40 3,0 Gew.-% und insbesondere von 0,3 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten a) und b) verwendet.

Als Treibmittel können anstelle von Wasser oder vorzugsweise in Kombination mit Wasser auch niedrigsiedende Flüssigkeiten, die
45 unter dem Einfluss der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen und vorteilhafterweise einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40 bis 120°C, vorzugsweise von 10 bis 90°C,

besitzen oder Gase eingesetzt werden. Von den als Treibmittel d) geeigneten, bezüglich NCO-Gruppen inerten Flüssigkeiten werden vorzugsweise Alkane, Cycloalkane oder Mischungen mit einem Siedepunkt von -40 bis 50°C unter Atmosphärendruck aus Alkanen und 5 Cycloalkanen verwendet.

Die als Treibmittel geeigneten Flüssigkeiten der oben genannten Art und Gase können z.B. ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkane wie z.B. Propan, n- und iso-Butan, n- und iso-Pentan und 10 vorzugsweise der technischen Pentangemische, Cycloalkane und Cycloalkene wie z.B. Cyclobutan, Cyclopenten, Cyclohexen und vorzugsweise Cyclopentan und/oder Cyclohexan und Gase, wie z.B. Stickstoff, Kohlenmonoxid und Edelgase wie z.B. Helium, Neon und Krypton.

15 Als Treibmittel geeignet sind ferner Salze, die sich thermisch zersetzen, wie z.B. Ammoniumbicarbonat und/oder Ammoniumcarbamat oder Verbindungen, die in situ solche Salze bilden, wie z.B. wässriger Ammoniak und/oder Amine und Kohlendioxid, und Ammonium- 20 salze organischer Carbonsäuren, wie z.B. die Monoammoniumsalze der Malonsäure, Borsäure, Ameisensäure oder Essigsäure. Ebenfalls können HFC-245fa® (Fa. Honeywell) und HFC365mfc® (Fa. Solvay) verwendet werden.

25 Gegebenenfalls können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen Hilfs- und Zusatzstoffe zugesetzt werden.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise 30 oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, äußere und innere Trennmittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, wie beispielsweise Glasfasern, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzstabilisatoren, Oxidationsschutzmittel, Abriebverbesserer, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende 35 Substanzen genannt.

Weitere Angaben über die verwendeten Ausgangsstoffe finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7, "Polyurethane", herausgegeben von Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München, 40 3. Auflage, 1993.

Zur Herstellung der Polyurethane werden die Polyisocyanate a) mit Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen b) in solchen Mengen zur Umsetzung 45 gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten b) 1 : 0,5 bis 1 : 3,50 (entsprechend einem

Isocyanat-Index von 50 bis 350), vorzugsweise 1 : 0,60 bis 1 : 2,30 und besonders bevorzugt von 1 : 0,65 bis 1 : 1,7 beträgt.

- 5 Die Polyurethane werden üblicherweise nach dem bekannten one-shot oder dem ebenfalls bekannten Prepolymerverfahren hergestellt.

In der Technik ist es üblich, die Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen b), treib-
10 mittel, Katalysatoren sowie Hilfs- und/oder Zusatzstoffen zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vereinigen und in dieser Form mit den Polyisocyanaten a) zur Umsetzung zu bringen.

Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise bei einer Temperatur
15 von 0 bis 100°C, bevorzugt 15 bis 70°C gemischt und beispielsweise in einem Formwerkzeug zur Reaktion gebracht. Die Vermischung kann beispielsweise mechanisch mittels der Niederdrucktechnik oder der Hochdrucktechnik, oder durch sonstige Vermischungsverfahren, die bei üblichen PUR-Verarbeitungsmaschinen eingesetzt werden,
20 erfolgen.

Die vorliegende Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele veranschaulicht werden.

25 Beispiele

Herstellung der Schaumstoffe

97 Gewichtsteile eines Polyetheralkohols mit einer Hydroxylzahl
30 von 28 mgKOH/g, einer Funktionalität von 2,3 und einem Gewichtsverhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid in der Kette von 14/86, 3 Gew.-Teile eines Polyetheralkohols mit einer Hydroxylzahl von 42 mgKOH/g, einer Funktionalität von 3 und einem Gewichtsverhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid in der Kette
35 von 30/70, 3,31 Gew.-Teile Wasser, 0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol, 0,6 Gew.-Teilen Dimethylaminodiglykol, 0,5 Gew.-Teilen Schaumstabilisator Tegostab® B8631 und jeweils 1 Gew.-Teil der in Tabelle 1 angegebenen Hydrolysestabilisatoren wurden zu einer Polyolkomponente vermischt. Diese wurde mit einer Isocyanat-
40 komponente, bestehend aus 50 Gew.-% Polymer-MDI und 50 Gew.-% Zweikern-MDI umgesetzt. Die Materialien wurden bei einem Mischungsverhältnis von Polyol zu Isocyanatkomponente von 100 : 48 (entsprechend einem Index von 90) verschäumt.

15

Es wurden Kissen in einer Standardprüfform mit einem Volumen von 16l und einer Kissendichte von 50 g/l hergestellt. Aus diesem Kissen wurden die entsprechenden Prüfkörper für die Alterungs-experimente herausgesägt.

5

Außerdem wurde eine Probe ohne Additiv verschäumt, in Tabelle 1 als Vergleichsbeispiel 1 bezeichnet. In Vergleichsbeispiel 2 wurde 1 Gew.-Teil Adipinsäure unverkapselt, in Vergleichsbeispiel 3 wurden 2 Gew.-Teile Dimethylpropionsäure unverkapselt, in Vergleichsbeispiel 4 wurde 1 Gew.-Teil Maleinsäureanhydrid unverkapselt, in Beispiel 1 wurden 2,5 Gew.-Teile Adipinsäure in Wachs, in Beispiel 2 wurden 3,5 Gew.-Teile Dimethylpropionsäure in Wachs und in Beispiel 3 wurden 2,5 Gew.-Teile Maleinsäureanhydrid in Wachs eingesetzt.

15

Die Systeme wurden sofort nach Abmischung und nach 10 Tagen Lagerzeit verschäumt.

Von den erhaltenen Schaumstoffen wurden unmittelbar nach der Herstellung sowie nach drei Tagen Lagerung bei 90°C und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit die in Tabelle 1 angegebenen Werte bestimmt.

Wie ersichtlich, kommt es bei der Verwendung von unverkapselten Inhibitoren zu einer deutlichen Verschlechterung der Reaktionsparameter bei der Herstellung der Schaumstoffe. Bei den verkapselten Inhibitoren wird dieser Einfluss spürbar unterdrückt, ohne dass es zu einer Verschlechterung der mechanischen Werte nach der Lagerung unter Feuchtwärmebedingungen kommt.

30

35

40

45

Tabelle 1

Beispiel	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
DVR *	4,1/15,6	4,3/6,4	5,7/8,9	3,6/5,6	4,2/6,1	5,3/7,9	3,4/5,2
RPE (%) *	68,5/49,3	69,3/62,2	68,2/62,3	69,7/64,3	70,5/64,1	69,4/63,3	70,2/65,9
Stauchhärte 40 % *	5,1/3,8	5,4/4,7	6,0/4,7	5,1/4,9	5,6/4,9	4,9/5,9	5,2/4,8
Zugfestigkeit (kPa) *	95/59	94/101	87/73	88/71	90/96	96/89	93/82
Dehnung (%) *	96/105	94/95	75/79	84/79	94/95	95/73	94/83
Startzeit (sek)	13	23	25	19	14	14	14
Steigzeit (sek)	80	145	165	150	85	90	90
Abbindezeit (sek)	120	170	180	200	125	130	140
Startzeit ** (sek)	13	32	30	25	17	15	16
Steigzeit ** (sek)	82	186	180	240	95	95	100
Abbindezeit ** (sek)	122	240	215	350	140	135	160

* sofort nach Verschäumung / nach Lagerung unter Feuchtwärmebedingungen

** nach 10 Tagen Lagerung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen
5 mit verbesserter Langzeitstabilität durch Umsetzung von
 - a) Polyisocyanaten mit
 - b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen
10 reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart Inhibitoren,
dadurch gekennzeichnet, dass die Inhibitoren in einer unter
den Bedingungen der Polyurethanherstellung inerten Substanz
eingebettet sind.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
die Inhibitoren in Wachs eingebettet sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
20 die inerten Substanzen einen solchen Schmelzpunkt aufweisen,
dass sie während der Umsetzung zum Polyurethan schmelzen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass die inerten Substanzen eine Schmelzwärme von 50
25 bis 250 Joule/Gramm aufweisen.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
der Schmelzpunkt der inerten Substanzen zwischen 20 und
150°C liegt.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
das Wachs eine oder mehrere polare Gruppen enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
35 die Inhibitoren ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend
 α, β -ungesättigte Verbindungen, Carbonsäuren, Carbonsäure-
derivate, Ketone oder Aldehyde, Lactone, Lactame und/oder
cyclische Ester, Ester, Sulfonsäuren, cyclische Sulfon-
säureester und/oder Sulfone, Salze von Metallen der I.,
40 II. und/oder VIII Nebengruppe und organische cyclische
Verbindungen, anorganische oder organische Säuren bzw.
Säurederivate, die unter Hydrolyseprozess Säuren freisetzen
können.
- 45 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
die eingekapselte Inhibitoren teilchenförmig vorliegen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen einen mittleren Teilchendurchmesser von 20 bis 800 μm aufweisen.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Inhibitoren in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyurethans, eingesetzt werden.
- 10 11. Verfahren zur Herstellung von Inhibitorsystemen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Inhibitoren in geschmolzenem Wachs aufnimmt und anschließend durch Versprühen in einem Luftstrom oder durch Gefriertrocknung in partikuläre Form bringt.
- 15 12. Verfahren zur Herstellung Inhibitorsystemen gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Inhibitoren in geschmolzenem Wachs aufnimmt und anschließend in einer polaren Flüssigkeit dispergiert.
- 20 13. Inhibitoren für Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, dass sie in einer unter den Bedingungen der Polyurethanherstellung inerten Substanz eingekapselt sind.
- 25 14. Verwendung der Inhibitoren nach Anspruch 13 zur Herstellung von Polyurethanen.
15. Polyurethane, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.